

(d)

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—47144

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和55年(1980)4月3日

B 01 J 23/16

7624—4G

27/30

7059—4G

37/00

7624—4G

// C 07 C 45/35

7824—4H

47/22

7824—4H

51/215

7457—4H

57/04

7457—4H

120/14

7731—4H ※

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑭ 多成分酸化物錯体触媒形成技術

⑮ 出 願 人 ザ・スタンダード・オイル・カンパニー

⑯ 特 願 昭53—97759

⑰ 出 願 昭53(1978)8月10日

⑱ 発 明 者 ジェームス・フランク・ブラズ  
デイル

アメリカ合衆国オハイオ州4414

6ベッドフォード・コークヒル・

ロード202 541エイ

アメリカ合衆国オハイオ州4411  
5クリーヴランド・サウスウエ  
スト・プロスペクト・アベニュー  
—101番ミッドランド・ビルデ  
イング

⑲ 代 理 人 弁理士 中村稔 外4名  
最終頁に続く

明 細 書

1 発明の名称 多成分酸化物錯体触媒形成技術

2 特許請求の範囲

(1) 目的の触媒を生じうる化合物を共に組合せて  
プレー触媒固体を形成しついでプレー触媒固体  
を空气中で煏焼して該プレー触媒を活性化しつ  
いでそれにより該触媒を形成するモリブデン酸  
塩またはタンタスチン酸塩酸化物錯体触媒の製造  
方法に於て、Bi、Te、Sb、Sn、Cu または  
それらの混合物のモリブデン酸塩及び/または  
タンタスチン酸塩からなる該触媒のカー触媒相  
を該触媒中のその他の元素と組合す前に予め形  
成し、しかも更に該触媒中の貴金属元素のいづれ  
もが、たとえあるとしても、カー触媒相と組合  
す前にモリブデン酸塩またはタンタスチン酸塩  
に別々に予め形成されないことを特徴とする上  
記触媒の製造方法。

(2) 該触媒が式



(ただし、M = Bi、Te、Sb、Sn、及び/または

は Cu

N = Mo、及び/または W

A = アルカリ、Tl、及び/または Sm

C = Ni、Co、Mn、Mg、Ba、Ca、Sr、

Ba、Zn、Cd、及び/または Hg

D = Fe、Cr、Ce、及び/または V

E = P、As、B、Sb

F = 希土類、Ti、Zr、Nb、Ta、

Re、Ru、Rh、Ag、Au、Al、

Ga、In、Si、Ge、Pb、Th、及び/

または U、かつ

a = 0 - 4

b = 0 - 20

c = 0, 01 - 20

d = 0 - 4

e = 0 - 8

f = 8 - 16

m = 0, 01 - 8

n = 0, 1 - 50、かつ

x 及び y がカー触媒相及びホスト触媒相に於て

酸素に対するその他の元素の原子価要求を、夫々満足するような数であり、かつ $q/p$ の比が0.1~1.0である)

で定義される組成を有する特許請求の範囲第(1)項記載の製造方法。

(3) 該カー触媒相がモリブデン酸ビスマスである特許請求の範囲第(4)項記載の製造方法。

(4) 該カー触媒相が水性スラリーを形成するために共沈によりつくられる特許請求の範囲第(4)項記載の製造方法。

(5) 該スラリー中のBi/Moの比が9:1~1:9である特許請求の範囲第(4)項記載の製造方法。

(6) 該Bi/Moの比が2:1~1:3である特許請求の範囲第(4)項記載の製造方法。

(7) 該Bi/Moの比が2:1~2:5である特許請求の範囲第(4)項記載の製造方法。

(8) 該カー触媒相中の元素以外の該触媒を構成する元素がホスト触媒相を構成し、該ホスト触媒相が該プレー触媒相と混合する前に水性スラリー中で予め形成される特許請求の範囲第(4)項に

記載の製造方法。

(9) 該予め形成されたホスト触媒相が該カー触媒相スラリーをろ過することなくカー触媒相スラリーに添加される特許請求の範囲第(4)項記載の製造方法。

(10) 該カー触媒相中の元素以外の該触媒を構成する元素がホスト触媒相を構成し、該ホスト触媒相の元素を生じうる化合物がカー触媒相水性スラリーに個々に添加される特許請求の範囲第(4)項記載の製造方法。

3

### 3 発明の詳細な説明

本発明は、オレフィンの酸化及び/またはアンモ酸化に有用な触媒に関する。更に詳細には、本発明は優れた特性を有する酸化及び/またはアンモ酸化触媒の新規な製造方法に関する。

例えば、アクロレイン及びメタクロレイン、並びにアクリル酸及びメタクリル酸の如き、不飽和アルデヒド並びに不飽和酸のような酸化された炭化水素にオレフィンを酸化しうることは公知である。アクリロニトリル及びメタクリロニトリルの如き、不飽和ニトリルにオレフィンをアンモ酸化しうることもまた公知である。このような酸化された炭化水素及び不飽和ニトリルの例は、アクリロニトリルが有用な重合体生成物の製造のためポリマー工業に入手しうる最も価値ある単量体の中にあることで概してよく知られている。

種々の触媒方法が、オレフィンの酸化及び/またはアンモ酸化用に知られている。このような諸方法は一般に触媒の存在下に気相中でオレフィンあるいはオレフィン-アンモニア混合物を酸素と

5



4

反応させる。アクロレイン及びアクリロニトリルの製造には、プロピレンが一般に使用されるオレフィン反応体であり、またメタクロレイン及びメタクリロニトリルの製造にはイソブチレンが一般に使用されるオレフィン反応体である。

多くの異なる種類の触媒が、オレフィンの酸化及びアンモ酸化に有用であるとして開示されてきた。例えば、米国特許第3,882,159号及び米国特許第3,746,657号参照のこと。またその開示が本明細書中に参考例として組込まれている、1970年12月7日出願の、特許出願番号第748,609号を参照のこと。注目されるように、鉄、コバルト、ニッケル、カリウム、リン、クロム、マンガン、などの如き種々の追加の元素で促進された、ビスマス及びモリブデンをベースとする触媒、即ちモリブデン酸ビスマス触媒がこれらの反応に特に有用性を示す。

モリブデン酸ビスマス触媒は、従来多くの異なる技術によつて調製されてきた。例えば、米国特許第3,746,657号の実施例2には、水酸

6

化カリウム、モリブデン酸アンモニウム及びシリカの混合物を形成し、該混合物にリン酸、コバルト、鉄、ニッケル及びビスマスの硝酸塩の硝酸溶液、及び更にシリカを添加してスラリーを形成し、ついで実態乾燥し煏焼して触媒を形成することからなる調製方法が示される。米国特許出願番号第748,609号には、硝酸コバルト及び硝酸ニッケルの水溶液、硝酸カリウム及び硝酸鉄の水溶液、硝酸ビスマスの硝酸水溶液及びシリカゾルを順に七モリブデン酸アンモニウム及びリン酸の水溶液に添加し、かくて得られた組成物を実態乾燥しついで煏焼して触媒を形成する触媒調製技術が開示されている。この出願には、硝酸第二鉄及び硝酸ビスマスの硝酸溶液を七モリブデン酸アンモニウム、リン酸、ヒ酸、シリカゾル、硝酸ニッケル及び硝酸コバルトを含む予め形成した水性スラリーに添加し、かくて得られた組成物を加熱しゲルを形成し、ついで該ゲルを乾燥し煏焼して最終の触媒を生成する別の触媒調製技術が開示されている。

7

モリブデン酸ビスマス)をそれを所望の触媒の残存元素と組合せる前に予め形成するならば、有意に高めうることは見出された。

本発明の触媒調製技術は、その組成が一般に公知である多岐の種々の型の触媒に適用しうる。このような触媒は次の一般式によつて記すことができる。



[ただし、M = Bi、Ta、Sb、Sn、及び/または Cu

N = Mo 及び/または W

A = アルカリ、Ta、及び/または Sm

C = Ni、Co、Mn、Mg、Ba、Ca、  
Sr、Ba、Zn、Cd 及び/または Hg

D = Fe、Cr、Ce、及び/または V

E = P、As、B、Sb

F = 希土類、Ti、Zr、Nb、Ta、Ru、  
Ru、Rh、Ag、Au、As、Ga、

9

特開昭55-47144(3)

公知の触媒調製技術の各々は、開示した利点と欠点を有している。また、もし特殊な触媒調製技術が提供されるならば、生成される最終触媒の触媒特性を改良しうるといふある指図があつた。しかしながら、今までのところでは進行するのに簡単かつ容易でありしかも最終触媒の触媒特性を高めうる触媒調製技術は知られていない。

従つて、本発明の目的は進行するのに簡単かつ容易であるのは勿論のこと生成される触媒の触媒特性を高める、とりわけモリブデン酸ビスマス触媒の調製に適した触媒調製技術を提供することである。

この目的及び別の目的は、モリブデン酸ビスマスを別に生成しついで生成されたモリブデン酸ビスマスを触媒のその他の元素と組合せて最終触媒生成物を形成する方法によつてモリブデン酸ビスマス触媒を調製する本発明によつて達成される。本発明に従つて、種々の型の多成分酸化及びアンモ酸化触媒の触媒活性が、もしキー(key)触媒相(例えば、モリブデン酸ビスマス触媒の場合

8

In、Si、Ge、Pb、Th、及び/またはU、しかも

a = 0 ~ 4

b = 0 ~ 20

c = 0.01 ~ 20

d = 0 ~ 4

e = 0 ~ 8

f = 8 ~ 16

m = 0.01 ~ 10

n = 0.1 ~ 50、及び

x 並びに y がキー触媒相並びにホスト(host)触媒相中酸素に対するその他の元素の原子価要求(valence requirement)を充分満足するような数であり、q/pの比が0.1 ~ 10であり、好ましくは0.5 ~ 4である。]

このような触媒中、[M<sub>m</sub>N<sub>n</sub>O<sub>x</sub>]で表わされる部分はキー触媒相として表わされ、一方[A<sub>a</sub>C<sub>b</sub>D<sub>d</sub>E<sub>e</sub>F<sub>f</sub>O<sub>y</sub>]で定義される触媒の部分はホスト触媒、即ち助触媒相(以後、ホスト触媒相という)である。

10

これに関し、先の触媒の記載は本発明により生成された触媒が2相、即ちキー触媒相とホスト触媒相、からなることを示すが、この用語法は単に記載の目的のために使用されている。記載された型の酸化物触媒は当業界で公知であり通常ある型の酸化物触媒の形態をとり、その特殊構造は極めて複雑であり完全には理解されていない。本発明により生成された触媒は類似の性質である。更に詳しくは、それらはキー触媒相とホスト触媒相の簡単な混合物からなるものではなくむしろキー触媒相とホスト触媒相が相互に作用し合い1種またはそれ以上の相からなつてもよい複雑な組成からなる。

前記の式に於て、Mは好ましくはB1であり、NはMoである。これらの触媒のうち、ニッケル、コバルト及び鉄そして必要ならばリンまたはアンチモンを含むものが好ましく、これらの触媒のうちアルカリ金属、最も好ましくはカリウム、ルビジウム及び/またはセシウムを含むものが特に好ましい。また、もし触媒がIA属またはIB属金

11

キー触媒相を形成するための更に別の技術は、公知の金属学的技術(Metallurgical techniques)により、例えば酸化ビスマス及び酸化モリブデンを固相中共に反応させることによるものである。

前記の式にリストされた種々の元素Mのモリブデン酸塩及び/またはタンタスチン酸塩の調製は当業界に公知である。かくて当業者は本発明の方法の触媒の予め形成される触媒相を困難なく生成しうる。

目的の触媒のキー触媒相を生成するのに際し、共に組合せられるM及びN成分の量は、初め目的の触媒の最終組成並びに助触媒相中のN元素の量に依存する。しかしながら、この骨組の中でキー触媒相を形成する際のM/Nの比は1:9~9:1、好ましくは2:1~1:5そして最も好ましくは2:1~2:5の範囲内に維持されるのが望ましい。キー触媒相としてモリブデン酸ビスマスを生成する時は、M/Nの比が2:1~1:5にあることが特に好ましく、2:1~2:5であることが最も好ましい。

13

属を含むならば、それは好ましくはMg、Cd及びZnからなる群から選ばれる。

上記のとおり本発明の重要な特徴は、触媒のキー触媒相、例えばモリブデン酸ビスマス、が触媒のその他の元素と組合せる前に予め形成されることである。キー触媒相はどんな通常の技術に従つても作ることができる。例えば、モリブデン酸ビスマスは七モリブデン酸アンモニウム、 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を硝酸ビスマスの水溶液に、好ましくは硝酸溶液に於て、添加しつつpHを調節してモリブデン酸ビスマスの沈殿を形成することにより都合よく調製しうる。また、分解性アニオンを有する他のビスマス塩も使用しうる。例えば、酢酸、トリフェニル、くえん酸などのビスマス塩がモリブデン酸ビスマスを形成するために使用しうる。同様に、その他のM元素の分解性塩がキー触媒相のM成分を供給するために使用しうるが、一方タンタスチン酸アンモニウム、タンタスチン酸などがNがWである場合にタンタスチンを供給するために使用しうる。

12

助触媒相を形成する目的の触媒の調製元素は予め形成されたキー触媒相といかなる方法でも組合せうる。例えば、助触媒相の成分のすべてを含む単一溶液またはスラリーは、予め形成されたキー触媒相に添加されかくて得られた組成物を乾燥し煏焼して目的の触媒を生成しうる。また、助触媒相中の1種またはそれ以上の元素は予め形成されたキー触媒相と混合する前にモリブデン酸塩及び/またはタンタスチン酸塩にまた予め形成されうる。例えば、助触媒相のクロム分は、キー触媒相への添加に先立ちモリブデン酸クロム(モリブデン酸塩触媒の場合)に形成されうる。しかしながら、本発明の触媒調製はできるだけ簡単であることが望ましいので、単一操作で助触媒相を形成することが好ましい。いずれにしても、本法を簡単にしておくためには触媒中の重属元素のいずれもが、たとえあるとしても、個々にモリブデン酸塩またはタンタスチン酸塩に予め形成されないことが必要である。なぜならかくすることは調製方法を不当にしかも不必要に複雑にするからである。

14

上記のとおり、助触媒相は溶液またはスラリーの形態に於てカー触媒相と組合しうる。好ましくはその溶液またはスラリーは水性である。もし溶液の形態に於ける助触媒相を使用するならば、その溶液をカー触媒相（固体またはスラリーの形態のいずれかの）に添加しかつて得られた組成物を加熱して乾燥する。公知の化学現象に従つて、水性組成物の加熱、pH 調節または他の適切な処理は該スラリーの液相に溶解した成分の沈殿を生じ、それにより予め形成されたカー触媒相と共に適当な組成のプレ-（pre）-触媒を形成する沈殿を生成する。常法に従つてプレ-触媒の乾燥及び煏焼は分解性アニオン及びカチオンの分解を生じ、それにより目的の組成の活性触媒を生じる。

もし助触媒相が溶液よりむしろスラリー形態にあるならば、このスラリーをカー触媒相（スラリーまたは固体のいずれかの形態に於ける）と混合しかつて得られた組成物を上記と同様にして乾燥し煏焼して目的の組成の触媒を生成する。

同様にして、助触媒相中の元素の全部より少な

15

硝酸塩が先行技術方法に特に適用性を見出しとして本発明の方法に特に有用である。

多岐の異なる元素を含みかつモリブデン酸塩またはタンタスチン酸塩をベースとする触媒物體触媒を形成するための技術は当業界に公知であり、当業者なら本発明の触媒に特別の元素をいかに組み入れるかを定めるに困難を有しないであろう。目的の触媒のカー触媒相を予め形成し金属元素を個々に予め形成しない限り、生成される目的の触媒はたとえ極めて簡単でかつ回りくどくない（straight forward）方法で調製されても優れた触媒活性を有するであろう。

本発明の好ましい具体例に従つて、目的の触媒はカー触媒相の水性スラリーとホスト触媒相の水性スラリーとを共に組合せ、かゝつて得られた組成物を乾燥し固体プレ-触媒沈殿を生ぜしめついでその沈殿を煏焼し目的の組成の触媒を形成することによつて最も簡単につくられる。カー触媒相水性スラリーは、分解性塩（好ましくは硝酸塩及びアンモニウム塩）及び所望ならば酸化物及び遊離

17

いものを含む水性溶液またはスラリーをカー触媒相に添加しうる。このような状況に於ては、勿論助触媒相を構成する残存元素を含む追加の1種またはそれ以上の溶液またはスラリーを、またカー触媒相に添加して目的の触媒を生成しなければならない。いずれにしても、助触媒相の元素をカー触媒相と組合せる方法は、触媒中の金属元素のいずれもが、たとえあるとしても、モリブデン酸塩及び／またはタンタスチン酸塩に個々に予め形成しない限り、重要ではない。

助触媒相を形成するための特殊元素を供給するために使用される出発物質は、酸化触媒の製造に通常使用されるいずれの材料であり得る。通常、高められた温度に加熱すると所望の元素を生じる分解性塩が使用されるが、アニオン及びカチオンでもつて最終触媒に元素を与える  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  の如き塩と同様に酸化物及び遊離酸でさえも使用しうる。例えば、該塩する元素の硝酸塩、酢酸塩、トリフエニル及びクエン酸塩が使用でき、リン酸、酸化アンチモン及び三酸化クロムも同様に使用できる。

16

酸を使用する沈殿技術によつて好ましくはつくられ、ホスト触媒相の水性スラリーは分解性塩（好ましくは硝酸塩及びアンモニウム塩）及び所望により酸化物及び遊離酸で共により同様につくられる。

本発明の方法を行なう別の極めて簡単な方法に於て、ホスト触媒相の元素を供給するために使用する出発物質（例えば、硝酸塩、遊離酸、酸化物など）はカー触媒相の水性スラリーに（固体またはスラリーの形態のいずれかで）個々に添加でき、得られた沈殿を常法で乾燥煏焼しうる。

18

それは誘導される形態で触媒のその他の成分と組合しうる。

触媒の種々の相が互いに添加される順序はまた重要ではないことがまた認められるべきである。更に詳しくは、ホスト触媒相の1種またはそれ以上の成分（予め形成されたか予め形成されていないかのいずれかの）はカー触媒相に添加しうるし、また逆にカー触媒相はホスト触媒相の1種またはそれ以上の成分（予め形成されたか予め形成されていないかのいずれかの）に添加しうる。更に、もしホスト触媒相の成分のすべてがカー触媒相と同時に組合せられないならば、ホスト触媒相の属する元素がカー触媒相と組合せられる順序はまた重要ではない。

本発明の触媒は使用前に煏焼される。産業界に公知のように、酸化物固体触媒の煏焼は触媒を活性化する、即ちそれらの触媒活性を増大するのに役立つ。また、煏焼はプレー触媒に存在する分解性アニオン及びカチオンの駆動（drive）に役立つ。本発明に従つて、煏焼は酸素、好ましくは空気あ

本発明の方法の有益な特長は、一旦予め形成された目的の触媒のカー触媒が実質的にいかなる形態に於ても触媒の残存成分と組合しうるということである。例えば、カー触媒相、それは通常水性スラリーの形態に誘導されているが、それはさらにこの水性スラリーの形態で触媒のその他の元素と組合しうる。換言すれば、それから母液を除去するためのカー触媒相スラリーのろ過が本発明によれば必要ではない。実際、ろ過は調製方法を複雑にするので望ましくない。また、予め形成されたカー触媒相は、例えばろ過により母液から分離でき、ついでこの形態で触媒のその他の成分と組合しうる。更に、所望ならば、カー触媒相は触媒のその他の成分と混合する前に常法で前もって行なうろ過を伴つてまたは伴わないで煏焼にかけうるが、これは必要ではない。そして、もし煏焼がなされるならば、それは有意な結晶化を生じるのに不十分な条件下で好ましくは遂行される。更に、もしカー触媒相が例えば金属学的技術の如き、共沈以外の技術により形成されるならば、

あるいは他のガスの存在下に常法で遂行しうる。例えば、触媒は空気の存在下200～800℃の温度で1/4～48時間の期間にわたり煏焼しうる。

本発明の触媒はシリカ、アルミナ、アランダム、磁石、チタニア、ジルコニアなどの如き有意な量の本質的に不活性な担体を含んでもよい。このような担体物質は酸化物固体触媒を担持するために産業界に公知であり、いかなる通常の担体物質も通常の量で使用しうる。担体物質を使用する時、それはいずれの時点にも及びいずれの方法でも目的の触媒の残存成分に添加しうる。例えば、担体物質はホスト触媒相の添加前にカー触媒相に添加しうるし、あるいはそれは煏焼前にあるいは煏焼後でさえ一旦形成された触媒に添加しうる。しかしながら、好ましくは担体物質はホスト触媒相をカー触媒相と組合せる前にホスト触媒相に添加される。

上記の如く、本発明の重要な特徴は目的の触媒のカー触媒相が触媒の他の成分と混合する前に予め形成されることである。どんな実験にも東歸さ

れることを望むものではないが、本出願人はモリブデン酸塩及び／またはタンタスチン酸塩触媒をつくるための先行技術の方法は元素あるいは元素M（例えばBi）がモリブデン酸塩及び／またはタンタスチン酸塩種が形成される時モリブデンに対して触媒中のその他の元素（例えばNi、CoまたはFe）と競争しなければならなかつたので不利であつたと信ずる。しかしながら、本発明に従つてM元素は競争元素からの競争なくモリブデン酸塩及び／またはタンタスチン酸塩を形成せられその結果カー触媒は適当に形成しうる。結果として、本発明の方法によつて生成された触媒は先行技術によつて生成された触媒に比べて優れた触媒活性を有する。

本発明並びに先行技術との関連を更に説明するために以下の実験を示す。

#### 比較例 A

式  $50 \pm K_{0.1} Ni_{2.5} Co_{4.5} Fe_3 Bi P_{0.5} Mo_{1.2} O_x + 50 \pm SiO_2$  の触媒を、以下の方法で通常の触媒調製技術によつて調製した。

36.36gの $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を約100ccの $\text{H}_2\text{O}$ に添加し熱板で温めてそれを溶解/融解した。次に、14.55gの $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ をその溶液に添加しその中に溶解/融解させた。その後39.29gの $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ をその溶液に添加し溶解/融解させた。次に21.81gの $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を添加し溶解/融解させた。ついで3.03gの10wt%の $\text{KNO}_3$ 水溶液を添加し暗褐色溶液(溶液Aという)を形成した。

別の容器内で、63.56g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を65ccの $\text{H}_2\text{O}$ に60℃で溶解させた。205.49gの40%シリカゾル(ナルコ)を溶解された七モリアン酸アンモニウムに添加した。次に3.46gの42% $\text{H}_3\text{PO}_4$ 水溶液を添加しスラリー(組成Bという)を形成した。

ついで硝酸塩溶液Aを攪拌しながら組成Bに徐々に添加し、結果として明黄色スラリーを形成した。そのスラリーを加熱し攪拌し、それは濃くなった。濃縮物質を120℃で乾燥しついで空气中290℃で3時間にわたり加熱し続いて空气中

23

別の容器内で、3.03gの10% $\text{KNO}_3$ 水溶液、21.81gの $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、39.29gの $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及び36.36gの $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を50ccの水に加熱しながら添加した。次に55.61gの $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を150ccの水に加熱しながら溶解し、この溶液に3.46gの42.5% $\text{H}_3\text{PO}_4$ 水溶液及び205.49gの40%シリカゾル(ナルコ)を添加した。次に、金属硝酸塩溶液を七モリアン酸アンモニウム/リン酸溶液に添加し、得られた混合物を1~2時間に亘り90℃で攪拌しホスト触媒スラリーを形成した。

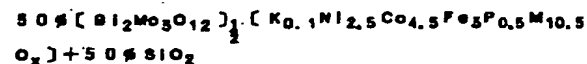
予め調製されたモリアン酸ビスマッススラリーをホスト触媒スラリーに攪拌しながら添加した。得られた混合物を一定の攪拌をしながら熱板上で蒸発させて乾燥し最後に120℃で乾燥炉内で乾燥した。ついで乾燥物質を空气中290℃で3時間、ついで425℃で3時間に亘り煏焼し、ついですり砕いて20~35メッシュ粒径にふるい分けた。ついで最後に砕かれた物質を3時間の期間

25

425℃で3時間にわたり加熱することにより脱酸した。触媒をついて20~35メッシュ形状にすり砕き、砕いた触媒を空气中610℃で3時間に亘り煏焼し目的の触媒を生じた。

#### 実施例1

次の化学式を有する触媒を本発明の方法により調製した。



留意されるように、本触媒の化学組成は比較例Aで作った触媒の化学組成と同じである。

14.55gの $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を100ccの10% $\text{HNO}_3$ 水溶液に溶解した。7.95gの $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を100cc $\text{H}_2\text{O}$ に加熱して溶解した。ついで硝酸ビスマッス溶液を七モリアン酸アンモニウム溶液に一定の攪拌をしながら徐々に添加した。ついでpHを $\text{NH}_4\text{OH}$ の添加により2.5~3に調節した。混合物を約1時間に亘り攪拌し、それによりモリアン酸ビスマッススラリーを生じた。

24

に亘り610℃で煏焼し目的の触媒を生じた。

#### 実施例2

モリアン酸ビスマッススラリーをろ過して母液から予め形成されたモリアン酸ビスマッスを除去した以外は実施例1をくり返した。ついでモリアン酸ビスマッスを一夜乾燥し、空气中290℃で1時間に亘り煏焼して、ホスト触媒スラリーに添加する前にガールミルした。

上で生成された触媒の触媒特性を比較するため、プロピレンをアクリロニトリルにアンモニ化する一連の実験を行なった。これらの実験に於て、5ccの上記各触媒をプラグ流マイクロ反応器に個々に仕込み、1.80プロピレン/2.20 $\text{NH}_3$ /2.94空気/2.88 $\text{O}_2$ /5.89 $\text{H}_2\text{O}$ からなるフィードを反応器にフィードした。反応温度を450℃で維持し、フィードを反応の接触時間が6秒であるように反応器にフィードした。得られた結果を次の表・1に示す。この表並びに次の表に於て、収率は次のように定義される。

26

$$\text{収率} \% = \frac{\text{生成された生成物モル数}}{\text{フィードしたプロピレンモル数}}$$

表 1

| 触 媒   | 燃焼された $\text{NH}_3$ | アクリロニトリル収率 | HCN収率 |
|-------|---------------------|------------|-------|
| 比較(A) | 16.4                | 72.7       | 2.8   |
| 実施例1  | 9.0                 | 78.0       | 4.6   |
| 実施例2  | 11.9                | 75.8       | 2.8   |

上の表から、所望の生成物、アクリロニトリル並びに有用な副生成物HCNの収率は、触媒が本発明の方法に従って生成される時有意な増大を受けることが見ることができ。また、燃焼された  $\text{NH}_3$  の量が有意に減少されることが気付かれよう、このことは有意により少ない  $\text{NH}_3$  が  $\text{NO}_2$  の形成によつて消費されることを意味する。そしてアンモニア酸化反応に於いてモリブデン酸塩及びタンタム酸塩触媒を使用する時燃焼されるアンモニアの量は時間とともに減少する傾向にあるので、一層大きなアンモニア節約が上で例示された以上に予期しうる。これらの利点並びに本発明の方法が得

27

たが、多くの変形が本発明の精神及び範囲から逸脱することなくなしうるということが認められるべきである。このような変形のすべては特許請求の範囲にのみ限定される、本発明の範囲内に含まれるように意図される。

29

特開昭55-47144(8)

単でかつ進行するのに容易であるという事実は本発明を有意な商業上重要にする。

更に本発明により生成された触媒の触媒特性を先行技術触媒と比較するため、プロピレンからアクロレイン及びアクリル酸への酸化を伴う二つの追加の実験を行なつた。これらの実験に於て、50の実施例1及び比較例Aの各触媒を別々に50のフラグメント、固定床反応器に仕込んだ。1プロピレン/11空気/4  $\text{H}_2\text{O}$  からなるフィードを各試験に於て350℃の温度でかつ5秒の接触時間で反応器にフィードした。得られた結果を次の表IIに示す。

表 II

| 触 媒   | アクロレイン収率 | アクリル酸収率 | アクロレイン及びアクリル酸収率の合計 |
|-------|----------|---------|--------------------|
| 比較(A) | 78.3     | 5.8     | 82.1               |
| 実施例1  | 78.3     | 8.1     | 86.4               |

見られるように、本発明の触媒を使用する時アクリル酸の収率は有意に増大する。

本発明のほんの二、三の特別の具体例を上記し

28

## 第1頁の続き

⑤Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 07 C 121/32

識別記号

庁内整理番号  
7731-4H

⑫発 明 者 デヴ・ダナライ・スレシユ  
アメリカ合衆国オハイオ州4405  
6マセドニア・アイロクロイ・  
ラン1052

⑬発 明 者 ロバート・カール・クラツセリ  
アメリカ合衆国オハイオ州4402  
2チャグリン・フオールズ・グ  
リーンツリー・ロード150